

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-016561

(43)Date of publication of application : 22.01.1999

(51)Int.Cl.

H01M 2/16
H01M 10/40

(21)Application number : 09-165648

(71)Applicant : ELF ATOCHEM JAPAN KK

(22)Date of filing : 23.06.1997

(72)Inventor : MIYAKI YOSHIYUKI

OHASHI KAZUYOSHI

(54) BATTERY SEPARATOR, ITS MANUFACTURE AND NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a separator having excellent mechanical strength and ion conductivity by using a polyvinylidene fluoride resin porous body, and dispersing an inorganic filler in the porous body.

SOLUTION: This polyvinylidene fluoride resin preferably consists of a vinylidene fluoride homopolymer, and the polyvinylidene fluoride resin consists of a copolymer of at least one monomer selected from ethylene tetrafluoride, propylene hexafluoride, ethylene trifluoride, and ethylene trifluoride chloride with vinylidene fluoride. The ratio of the vinylidene fluoride component in the copolymer is preferably 50 wt.% or more. To 100 pts.wt. of the polyvinylidene fluoride resin, 2-200 pts.wt. of an inorganic filler is contained. The inorganic filler is selected from inorganic oxides and silicates, and preferably selected from alumina and silica.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-16561

(43)公開日 平成11年(1999) 1月22日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 2/16
10/40

H 0 1 M 2/16
10/40

P
Z

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平9-165648

(22)出願日 平成9年(1997) 6月23日

(71)出願人 592223186

エルフ・アトケム・ジャパン株式会社
東京都千代田区紀尾井町3番23号

(72)発明者 宮木 義行

京都府京都市下京区中堂寺栗田町1番地
エルフ・アトケム・ジャパン株式会社京都
テクニカルセンター内

(72)発明者 大橋 和義

京都府京都市下京区中堂寺栗田町1番地
エルフ・アトケム・ジャパン株式会社京都
テクニカルセンター内

(54)【発明の名称】 バッテリーセパレータ、その製造方法、および非水系二次電池

(57)【要約】

【目的】 本発明の目的は、機械的強度とイオン伝導性に優れたポリ弗化ビニリデン系樹脂多孔体からなるバッテリーセパレータ、および厚さが薄くて、可撓性および機械的強度に優れたリチウム二次電池などの非水系二次電池の製造方法を提供することにある。

【構成】 ポリ弗化ビニリデン系樹脂多孔体からなり、該多孔体中に無機充填材が分散されていることを特徴とするバッテリーセパレータ、その製造方法、および、陽極、陰極、およびセパレータから構成される非水系二次電池において、セパレータが該ポリ弗化ビニリデン系樹脂多孔体から構成される非水系二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリ弗化ビニリデン系樹脂多孔体からなり、該多孔体中に無機充填材が分散されていることを特徴とするバッテリーセパレータ。

【請求項2】 ポリ弗化ビニリデン系樹脂が弗化ビニリデン単独重合体である請求項1記載のバッテリーセパレータ。

【請求項3】 ポリ弗化ビニリデン系樹脂が、四弗化エチレン、六弗化プロピレン、三弗化エチレン、および三弗化塩化エチレンから選ばれる少なくとも1種類のモノマーと弗化ビニリデンとの共重合体であり、該共重合体中の弗化ビニリデン成分の比率が50重量%以上である請求項1記載のバッテリーセパレータ。

【請求項4】 ポリ弗化ビニリデン系樹脂100重量部に対して、無機充填材を2から200重量部含有する請求項1～3記載のバッテリーセパレータ。

【請求項5】 無機充填材が無機酸化物類やケイ酸塩類から選ばれる請求項1～4記載のバッテリーセパレータ。

【請求項6】 アルミナおよびシリカの類から選ばれる少なくとも1種類の無機充填材が含有されてなる請求項5記載のバッテリーセパレータ。

【請求項7】 ポリ弗化ビニリデン系樹脂を溶媒に溶かしてなる溶液中に無機充填材を分散せしめ、この溶液をポリ弗化ビニリデン系樹脂の非溶媒に接触せしめることにより形成された請求項1記載のバッテリーセパレータ。

【請求項8】 ポリ弗化ビニリデン系樹脂を溶媒に溶かしてなる溶液中に無機充填材を分散せしめ、この溶液をポリ弗化ビニリデン系樹脂の非溶媒に接触せしめることによるポリ弗化ビニリデン系樹脂多孔体からなるバッテリーセパレータの製造方法。

【請求項9】 正極、セパレータ、および負極からなる非水系二次電池において、セパレータが、無機充填材が分散されているポリ弗化ビニリデン系樹脂多孔体からなることを特徴とする非水系二次電池。

【請求項10】 ポリ弗化ビニリデン系樹脂多孔体が弗化ビニリデン単独重合体からなる請求項7記載の非水系二次電池。

【請求項11】 ポリ弗化ビニリデン系樹脂多孔体が、四弗化エチレン、六弗化プロピレン、三弗化エチレン、および三弗化塩化エチレンから選ばれる少なくとも1種類のモノマーと弗化ビニリデンとの共重合体で、該共重合体中の弗化ビニリデン成分の比率が50重量%以上である共重合体からなる請求項7記載の非水系二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、バッテリーセパレータ、その製造方法、およびそのセパレータを用いた非水系二次電池に関する。その目的とする所は、厚さが薄く

て、可撓性および機械的強度に優れたリチウム二次電池などの非水系二次電池の製造方法を提供することにある。

【0002】

【従来の技術】リチウム電池等非水系の電池に用いられるセパレータは、正負電極間の短絡を防止したり、セパレータに無数に開いている孔中に電解液を保持することにより導電性を確保する役割を担っている。従来、その代表的なものとして、ポリエチレン(PE)やポリプロピレン(PP)製の多孔質膜、PEとPPを張り合わせた二層膜、PPの間にPEを挟んだ三層膜などが使われてきた。しかし、PEやPPは可燃性材料であり、特にリチウム電池においては、より安全性の高い材料が要望されている。

【0003】最近、LiPF₆等のLi塩をカーボネート系溶媒に溶かしてなる溶液を弗化ビニリデン系共重合体フィルムに膨潤させてセパレータ(高分子ゲル電解質)として用いるリチウム電池が提案された(公表特許公報、平8-507407および平8-509100)。このような電池の作製においては、弗化ビニリデン系共重合体と可塑剤とを含んでなるフィルムを作製し、この後、このフィルムから低沸点溶媒を用いて可塑剤を除去するか、電解質塩の溶液で置換するという複雑な工程を要する。また、溶媒で膨潤した弗化ビニリデン系共重合体フィルムは、通常、高温(50℃以上)での耐温度性が不十分となったり、低温(0℃以下)での容量等の電池特性が低下し易い。

【0004】また、ポリ弗化ビニリデン系樹脂からなる多孔性フィルムをセパレータとして用いることが提案された(公開特許公報 特開平8-250127;鳥山ら、第37回電池討論会講演要旨集、239ページ、1996年)。これらの文献によれば、ポリ弗化ビニリデン系樹脂は有機電解液によって膨潤(可塑化)し、そのマトリックス部分もイオン伝導に寄与ようになるために、この多孔性フィルムをセパレータに用いれば、ポリエチレンやポリプロピレン製多孔性フィルムを用いた時よりも大きなイオン伝導度が得られるとされている。しかしながら、この場合、高いイオン導伝性を得るには多孔度の大きな多孔性フィルムを用いる必要があり、セパレータの機械的強度が問題となる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、従来のポリエチレンやポリプロピレン製多孔体、高分子ゲル電解質における欠点を解決し、機械的強度とイオン伝導性に優れたポリ弗化ビニリデン系樹脂多孔体からなるバッテリーセパレータを得るべく検討の結果、本発明に到達した。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、ポリ弗化ビニリデン系樹脂多孔体からなり、該多孔体中に無機充填材

が分散されていることを特徴とするバッテリーセパレータに関する。

【0007】本発明で用いられる「ポリ弗化ビニリデン系樹脂」とは、樹脂の構成単位として弗化ビニリデンを少なくとも50重量%以上、好ましくは75重量%以上含有する熱可塑性弗素系樹脂である。従って、弗化ビニリデン単独から成るホモポリマーに限定されず、弗化ビニリデンと以下のモノマーから選ばれる1種類以上のモノマーとの共重合体であってもよい。共重合可能なモノマーとしては、四弗化エチレン、三弗化エチレン、三弗化塩化エチレン、弗化ビニル、六弗化プロピレン、エチレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル等が例示される。ポリ弗化ビニリデン系共重合体としては、弗化ビニリデンと六弗化プロピレンとの共重合体（六弗化プロピレン含量が15重量%以下）が好んで用いられる。このような熱可塑性ポリ弗化ビニリデン系樹脂は、乳化重合、懸濁重合等一般に行われている重合方法によって得られ、メルトフローレート（MFR）値が0.005～100g/10分（230℃、2.16kg荷重下で測定）のものが好ましく、さらに好ましくは、0.01～20g/10分である。

【0008】本発明においては、ポリ弗化ビニリデン系樹脂100重量部に対して、無機充填材は2から200重量部含有され、さらに好ましくは、5から50重量部である。

【0009】本発明で使用される無機充填材としては、一般に高分子材料に対して用いられている数々の種類のものが使用可能である（参考文献：「フィラー活用事典」フィラー研究会編、大成社、1994年）。特に、無機酸化物類やケイ酸塩類が好ましく用いられる。無機酸化物の例として、シリカ、アルミナ、珪藻土、酸化チタン、酸化カルシウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化スズ、フェライト等がある。これらのうち、アルミナおよび熱分解法シリカが特に好ましく用いられる。また、ケイ酸塩類の例として、ケイ酸カルシウム、タルク、マイカ、モンモリロナイト、ベントナイト、セピオライト、イモゴライト、セリサイト、ガラス繊維、ガラスビーズなどがある。このような無機充填材の形状は特に限定されず、繊維状、針状、板状、粒状のものが使用可能である。

【0010】また、上記の無機充填材においては、表面に存在するシラノール基などの水酸基を持つ官能基をハロシラン、アルコキシシラン、シラザン、シロキサン等のシラン化合物と反応させることによって表面が疎水化されていてもよい。

【0011】本発明のバッテリーセパレータを作製する方法としては、特に限定されず、高分子樹脂から多孔体を作製する公知の方法が適用可能である。この代表的な方法として、使用する高分子樹脂の溶剤と非溶剤を用いたゾルゲル法と呼ばれる方法がある。すなわち、ポリ弗

化ビニリデン系樹脂を溶媒に溶かしてなる溶液中に上記の無機充填材を分散せしめ、この溶液をポリ弗化ビニリデン系樹脂の非溶媒に接触せしめることにより多孔体を作製することができる。この場合、ポリ弗化ビニリデン系樹脂を溶解する溶媒として、N-メチルピロリドン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、テトラメチルウレア、トリメチルホスフェート、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフランなどが用いられる。また、これらの混合溶媒として用いてもよい。溶液に含まれるポリ弗化ビニリデン系樹脂の濃度は、通常、5～50重量%であり、好ましくは、10～30重量%である。貧溶媒としては、水、アルコール類が好ましく用いられ、特に、水が好ましい。

【0012】上述のように作製した無機充填材を分散したポリ弗化ビニリデン系樹脂溶液を貧溶媒に接触せしめることにより、直ちにゾルゲル転移が開始され、多孔体が生じる。この場合、ポリ弗化ビニリデン系樹脂を溶解する溶媒の含有量の低い貧溶媒を用い、多孔体中の溶媒を抽出するために十分長い時間貧溶媒と接触させることが望ましい。この接触時間は、多孔体のサイズによって異なるが、通常、10秒以上が望ましく、さらに望ましくは、30秒以上である。

【0013】バッテリーセパレータとして望ましい多孔体の形状は、フィルム状である。厚さとしては、5～200μmが好ましく、さらに好ましくは、10～100μmである。孔径は、20μm以下が好ましく、さらに好ましくは、0.05～10μmである。多孔度としては、5～85%が好ましく、さらに好ましくは、20～80%である。

【0014】本発明の多孔体は、さらに必要に応じて、延伸（熱延伸あるいは冷延伸）、および処理のいずれかあるいは両方を施すことによって、結晶化度を高めたり結晶構造を固定することができる。延伸倍率は、樹脂の種類（分子量やモノマーの割合）や多孔体を作製条件にもよるが、1.1～6倍且つ破断延伸倍率未満、好ましくは1.2～4倍である。延伸は一軸でも二軸（同時、逐次）でも良い。推奨される熱処理温度は、70～155℃、好ましくは100～150℃である。熱処理はフリー状態でも制限収縮、定長、或いは緊張状態でも良いが、緊張状態の場合は10%以下、好ましくは5%以下の緊張率が良い。要は溶融固化されたときに発生した球晶が破壊されない範囲であり、破壊されて微結晶に移行する以前の状態で成長させることが好ましい。

【0015】本発明の多孔体は高エネルギー（通常、2から40メガラッド）の電子線やγ線の照射あるいは化学的な脱HF反応により架橋を導入することが可能である。これにより、多孔体の耐熱性や機械的強度の向上が可能となる。

【0016】以下に、上述のようにして得られた多孔質

フィルムのリチウム電池への応用について説明する。すなわち、陽極活性物質層を集電体の少なくとも片面に形成させてなる陽極、陰極活性物質層を集電体の少なくとも片面に形成させてなる陰極、および上述の多孔性フィルムを用い、陽極と陰極が直接接触しないように両者の間に多孔質フィルムを差し挟み、これらを積層するかあるいはロール状（渦巻状）に巻回したものを適当な容器に収納し、これに、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiCF_3SO_3 、 LiSbF_6 等から選ばれる少なくとも1種類のリチウム塩を、適切な溶媒（主に、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート等のカーボネート系）に溶解させてなる電解質溶液を添加し、容器を密閉して最終的に電池が得られる。すなわち、本発明の多孔質フィルムは、その孔の部分に上記の電解質溶液を満たした状態で使用され、同時に多孔質フィルムのポリ弗化ビニリデン系樹脂からなるマトリックス部分はその電解質溶液で膨潤した状態となる。

【0017】ここで、電極の集電体としては、金属箔、金属メッシュ、三次元多孔体等があるが、この集電体に用いる金属としては、リチウムと合金ができ難い金属が望ましく、特に、鉄、ニッケル、コバルト、銅、アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガンが単独、あるいはこれらの合金で用いられる。

【0018】電極活性物質のうち負極活性物質としては、リチウムイオンをドーピング、脱ドーピングし得る材料であればよい。このような材料として、石油系コークスや炭素系コークスなどのコークス材料、アセチレンブラックなどのカーボンブラック類、グラファイト、ガラス状炭素、活性炭、炭素繊維、有機高分子を非酸化性雰囲気中で焼成して得られる有機高分子焼成体等の炭素質材料がある。また、酸化銅を添加する場合もある。

【0019】また、正極活性物質としては、マンガン酸化物、五酸化バナジウムのような遷移金属酸化物、硫化鉄、硫化チタンのような遷移金属酸化物、さらにこれらとリチウムとの複合化合物（例えば、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムコバルトニッケル複合酸化物、リチウムマンガン酸化物）などを使用することができる。これらの材料を正極に組み込む場合も、粉体状の正極活性物質に導電体（カーボンを用いることが多い）と結着剤を適量添加した混合物に溶媒を混ぜてペースト状にしたものを集電体に塗布、乾燥後、必要に応じてプレスして電極が得られる。

【0020】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれだけに限定されるものではない。

【0021】

【実施例1】カイナー741（エルフ・アトケム社製ポリ弗化ビニリデン樹脂、MFR値が0.3g/10分（230℃、2.16kg荷重下で測定））15重量部

を85重量部のN-メチルピロリドンに溶解した。この溶液に四塩化ケイ素と水素から燃焼法によって得られた非晶質シリカ（一次粒子径、20nm）4重量部を分散させ、ポリエチレンテレフタレート製支持フィルム上に流延し、水中に2時間浸漬し、50μmの厚さを有する多孔性フィルムを得た。このフィルム中のシリカ含有率は21重量%であった。フィルムは約40%の多孔度を有し、内部には1μm程度の孔が多数認められた。

【0022】このフィルムをエチレンカーボネート（EC）とプロピレンカーボネート（PC）の1:1混合液に LiPF_6 を1Mの濃度に溶解した電解質溶液に1時間浸漬した後、通常のブリッジを用いて導電率を測定したところ、比較例1に比べて約3倍の値が得られた。この電解質溶液で膨潤したフィルムを60℃に加熱したところ、フィルムの形状は壊れることなく安定であることが分かった。

【0023】

【実施例2】負極活性物質担持体として石炭ピッチコークスをボールミルで粉碎したもの100重量部を、結着剤としてポリ弗化ビニリデン（エルフ・アトケム社製、カイナー301F、230℃、2.16kg荷重下でのMFRが0.03g/10分）10重量部をN-メチルピロリドンに溶解してなる溶液に添加してスラリー（ペースト）状にした。このスラリーを、厚さ20μmの銅箔の両面に塗布し、120℃で1時間放置した後、減圧乾燥、プレスを行い厚さ140μm、幅20mmの負極を得た。

【0024】次に、正極を次のようにして得た。正極活性物質としての LiCoO_2 100重量部と導電剤としてのグラファイト6重量部とを、結着剤としてのポリ弗化ビニリデン（カイナー301F）10重量部をN-メチルピロリドン中に分散させてスラリー（ペースト）状にした。このスラリーを、厚さ20μmのアルミニウム箔の両面に塗布し、120℃で1時間放置した後、減圧乾燥、プレスを行い、厚さ160μm、幅20mmの正極を得た。

【0025】また、得られた負極、正極、およびセパレータとして実施例1で得られた多孔性フィルムを用い、セパレータ、負極、セパレータ、正極、セパレータの順に積層した後、この積層体を渦巻状に巻回することにより渦巻式の電極体を作製した。ついでこの電極体のそれぞれの極にリード線を付けた後、ステンレスの缶に収容し、これに電解液としてプロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンとの等容量混合溶媒中に LiPF_6 を1M溶解した溶液を注入した。

【0026】充放電試験は、炭素1gあたり30mAの電流密度で、初めに4.1Vまで充電を行い、続いて同じ電流で2.5Vまで放電を行った。2回目以降もこれと同じ条件で充放電を繰り返し、放電容量にて電池の評価を行った。その結果、100サイクル目の放電容量

は、10サイクル目のその60%以上と良好であった。

【0027】

【実施例3】実施例1において、カイナー741に替えてエルフ・アトケム社製の弗化ビニリデンと六弗化プロピレンとの共重合体であるカイナー2801（六弗化プロピレン含量、約10重量%、MFR値が0.2g/10分（230℃、2.16kg荷重下で測定））、シリカに替えて α -アルミナの微粒子を使用した他は実施例1と同様にして多孔性フィルムを作製した。このフィルム中のアルミナ含有率は21重量%であった。フィルムは約30%の多孔度を有し、内部には1 μ m程度の孔が多数認められた。また、実施例1と同様に導電率を測定したところ、比較例2に比べて約3倍の値が得られた。

【0028】

【比較例1】15重量部のカイナー741を85重量部のN-メチルピロリドンに溶解した溶液をポリエチレンテレフタレート製支持フィルム上に流延し、水中に2時間浸漬し、50 μ mの厚さを有する多孔性フィルムを得た。このフィルムは約40%の多孔度を有し、内部には

1 μ m程度の孔が多数認められた。このフィルムをエチレンカーボネート（EC）とプロピレンカーボネート（PC）の1：1混合液にLiPF₆を1Mの濃度に溶解した電解質溶液に1時間浸漬した後、通常のブリッジを用いて導電率を測定したところ、0.3mS/cmであった。

【0029】

【比較例2】比較例1において、カイナー741に替えてカイナー2801を使用した他は比較例1と同様にして多孔性フィルムを作製した。フィルムは約30%の多孔度を有し、内部には1 μ m程度の孔が多数認められた。また、比較例1と同様に導電率を測定したところ、0.4mS/cmであった。

【0030】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のバッテリーセパレータは大きなイオン導電性を有し、作製が容易で、機械的特性にも優れる。これをリチウム電池のセパレータに応用すれば、ポリ弗化ビニリデン系樹脂は難燃性であるため、ポリエチレン製のセパレータを用いる場合よりも安全性の高い電池となる。